

L12 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1995-110117 [15] WPINDEX
DNN N1995-086827 DNC C1995-050215
TI Weldable coloured stainless steel plate - complex coloured agent, solid
lubricant and rust inhibitor to base resin.
DC A82 G02 M14 P73
PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (NIKN) NKK CORP
CYC 1
— PI JP 07032535 A 19950203 (199515)* 35p B32B015-08 <--
ADT JP 07032535 A JP 1993-200063 19930719
PRAI JP 1993-200063 19930719
IC ICM B32B015-08
ICS B32B007-02; B32B009-00
AB JP 07032535 A UPAB: 19950425
A plate has a chromate film on a surface of a stainless steel plate when
necessary. Coloured film (except for black one) obtd. by blending complex
cpd. colouring agent, solid lubricating agent, and rust-proof pigment to
the base resin, is formed on the plate or chromate film.
ADVANTAGE - Anticorrosion property, adhesion property and processing
property can be improved.
Dwg.1/2
FS CPI GMPI
FA AB
MC CPI: A08-E01; A08-M03B; A12-B04; G02-A05E; M13-H05; M14-C; M14-K

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-32535

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08				
7/02	1 0 3	7148-4F		
9/00	A	8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願平5-200063	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月19日	(71) 出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
		(72) 発明者	吉見 直人 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	宮本 等 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74) 代理人	井理士 苦米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶接可能な着色ステンレス鋼板

(57) 【要約】

【目的】 溶接可能な薄い膜厚で均一且つ美麗な外観を有し、また、耐食性、密着性、加工性にも優れた着色ステンレス鋼板を提供すること

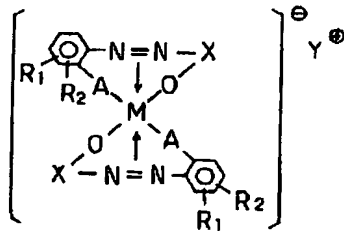
【構成】 ステンレス鋼板の表面に、必要に応じて所定のクロム付着量のクロメート皮膜を有し、板面またはクロメート皮膜上に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として特定の錯化合物を1~200重量部配合し、さらに必要に応じて固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合した膜厚0.3~3 μ mの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

1

【特許請求の範囲】

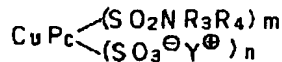
【請求項1】 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化1】



..... (1)

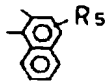
【化2】



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

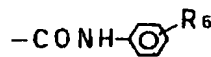
【化3】



..... (3)

{ (3) 式中R₅はH、

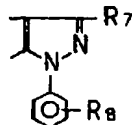
【化4】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化5】

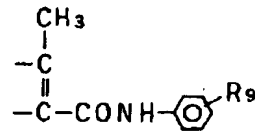


..... (4)

((4) 式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化6】

2



..... (5)

((5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

10 【化7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化8】

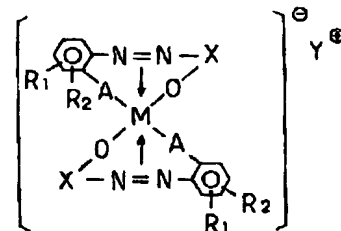
20



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

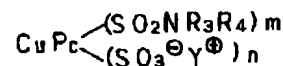
【請求項2】 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化9】



..... (1)

【化10】



..... (2)

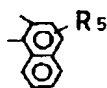
【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、

40

30

SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、
Xは、

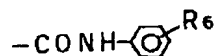
【化11】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

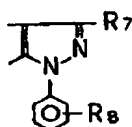
【化12】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

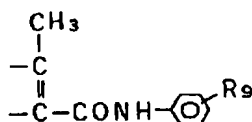
【化13】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化14】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化15】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化16】

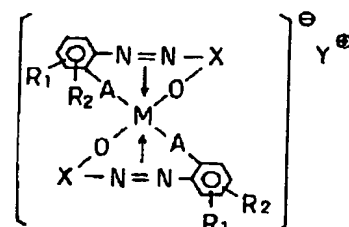


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は 0 ~ 3 の整数、 n は 1 ~ 4 の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 であ

る。]

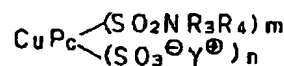
【請求項3】 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化17】



..... (1)

20 【化18】

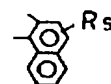


..... (2)

[一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

X は、

【化19】

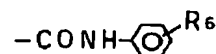


30

..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

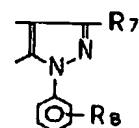
【化20】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

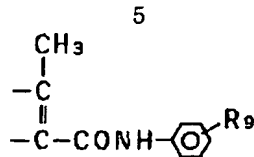
40 【化21】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化22】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H 、 Cl 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr 、 Co 、 Fe 原子を表し、

【化 23】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

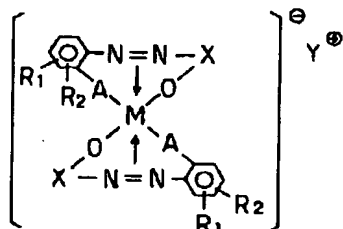
【化 24】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は 0~3 の整数、 n は 1~4 の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

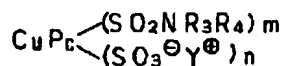
【請求項 4】 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1~200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1~100 重量部、粒子状防錆顔料を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化 25】



..... (1)

【化 26】

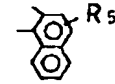


..... (2)

【一般構造式 (1) 中、 A は $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H 、 Cl 、 NO_2 、

6

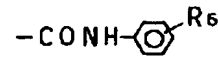
SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、 X は、
【化 27】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H 、

【化 28】

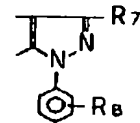


10

(R_6 は H 、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、 Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

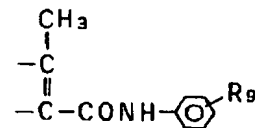
【化 29】



..... (4)

20 ((4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 30】



..... (5)

30 ((5) 式中 R_9 は H 、 Cl 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr 、 Co 、 Fe 原子を表し、

【化 31】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 32】

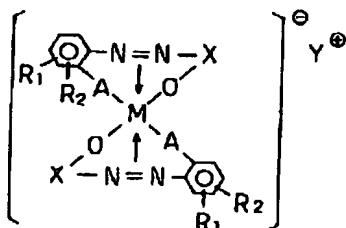


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は 0~3 の整数、 n は 1~4 の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

50 【請求項 5】 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量

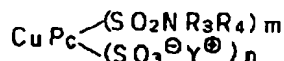
(金属クロム換算) $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で $1 \sim 200$ 重量部配合してなる膜厚 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化 3 3】



..... (1)

【化 3 4】

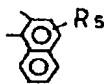


..... (2)

〔一般構造式 (1) 中、A は $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

X は、

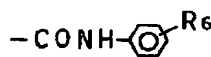
【化 3 5】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

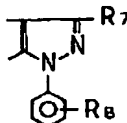
【化 3 6】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

【化 3 7】



..... (4)

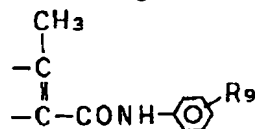
((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 3 8】

(5)

特開平 7-32535

8



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

10 【化 3 9】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 4 0】

20

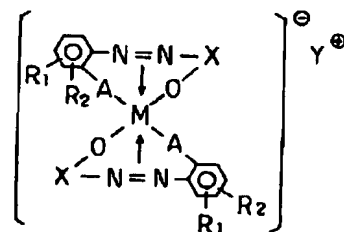


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は $0 \sim 3$ の整数、 n は $1 \sim 4$ の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【請求項 6】 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で $1 \sim 200$ 重量部、さらに固形潤滑剤を $1 \sim 100$ 重量部配合してなる膜厚 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

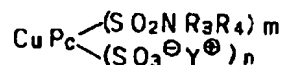
【化 4 1】

40



..... (1)

【化 4 2】

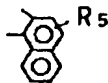


50 (2)

9

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

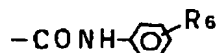
【化43】



..... (3)

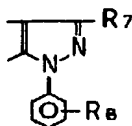
{(3)式中 R_5 はH、

【化44】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

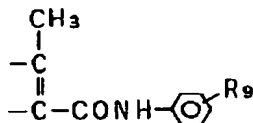
【化45】



..... (4)

((4)式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化46】



..... (5)

((5)式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化47】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化48】



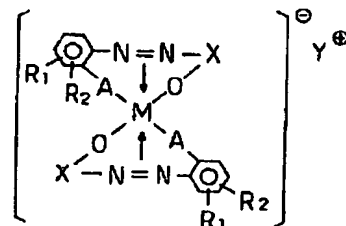
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン

10

モニウムイオンを表す。 m は0~3の整数、 n は1~4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]

【請求項7】 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

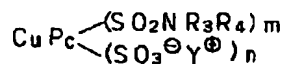
【化49】



20

..... (1)

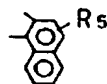
【化50】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

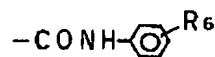
【化51】



..... (3)

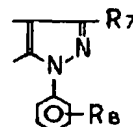
{(3)式中 R_5 はH、

【化52】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

【化53】



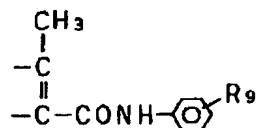
..... (4)

50

11

((4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化54】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H 、 Cl 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を

表し、
Mは Cr 、 Co 、 Fe 原子を表し、

【化55】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、 $CuPc$ は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H 、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

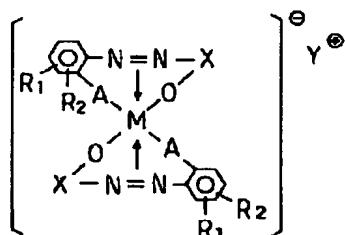
【化56】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は0~3の整数、 n は1~4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]

【請求項8】 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算) 1~200 mg/m^2 のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 μm の着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

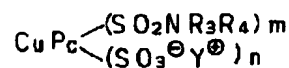
【化57】



..... (1)

12

【化58】

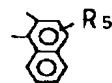


..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは $-O-$ または $-COO-$ を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

Xは、

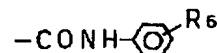
【化59】



..... (3)

{(3) 式中 R_5 は H 、

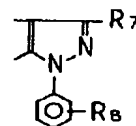
【化60】



(R_6 は H 、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、 Cl を表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

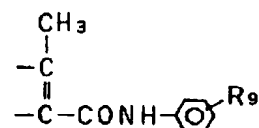
【化61】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化62】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H 、 Cl 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を

表し、
Mは Cr 、 Co 、 Fe 原子を表し、

【化63】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、 $CuPc$ は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H 、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

50 【化64】

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項9】 固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項2、4、6または8に記載の溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【請求項10】 粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項3、4、7、8または9に記載の溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電用事務・OA機器、建材、自動車用部品、装飾品等に使用される外観に優れた溶接可能な着色ステンレス鋼板に関する。

【従来の技術】最近、家電製品や事務機器等における多様化、高級化に伴い、着色ステンレス鋼板のニーズが高まっている。従来、ステンレス鋼の着色処理方法としてはインコ法が知られている。これは浸漬処理によって干渉色をもつ着色酸化皮膜を得る方法である。しかしながら、この技術は処理時間が数分程度と長いためにストリップによる連続処理が不可能であった。また、近年、クロム酸-硫酸混合水溶液中で交番電解処理によって同様に着色酸化皮膜を形成する方法（特開昭61-127899号）が提案されているが、処理浴へのステンレスの溶解による成分の変動やステンレス鋼の成分差などが色調の微妙な差を生じさせる等の問題があった。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、ステンレス鋼板の表面に着色塗装をする方法があるが、従来行われている着色塗装では、均一な着色外観を付与するためには通常10μm以上の膜厚が必要であり、このような膜厚ではスポット溶接が不可能であるという問題がある。すなわち、従来の塗装では着色剤として無機顔料や有機顔料が用いられているが、スポット溶接が可能な膜厚（3μm以下）では隠蔽力が不十分であり、スケやムラのある外観となってしまう。このように着色剤として着色顔料を用いた従来の着色皮膜は、溶接可能な範囲の膜厚では均一な外観を得ることが不可能であった。

【0003】本発明はこのような従来の問題に鑑みなされたもので、その目的はスポット溶接可能な薄い膜厚（3μm以下）で均一かつ美麗な外観を有する着色皮膜

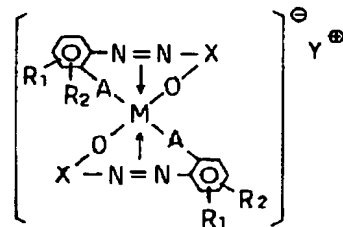
（黒色以外の着色皮膜）をもつ着色ステンレス鋼板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐食性、密着性、加工性にも優れた着色ステンレス鋼板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の基体樹脂と特定の錯化合物とを所定の配合比で配合した組成物からなる着色皮膜を、所定の範囲内の膜厚で形成することにより、溶接可能な膜厚でも均一で美麗な外観を持つ着色皮膜が得られることを見出し、なされたものである。すなわち、本発明の着色ステンレス鋼板は次のような構成を有する。

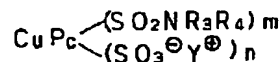
【0005】〔1〕 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式（1）で表される錯化合物および一般構造式（2）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1～200重量部配合してなる膜厚0.3～3.0μmの着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化65】



..... (1)

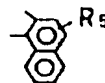
30 【化66】



..... (2)

【一般構造式（1）中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

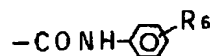
【化67】



..... (3)

{ (3) 式中R₅はH、

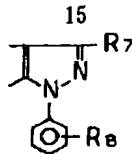
【化68】



（R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。）を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

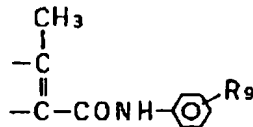
【化69】



..... (4)

((4) 式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化70】



..... (5)

((5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化71】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化72】

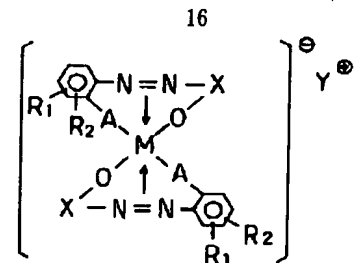


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0006】〔2〕 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化73】

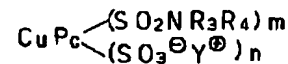
(9)



..... (1)

【化74】

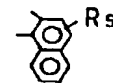
10



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

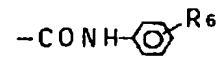
【化75】



20 (3)

{ (3) 式中R₅はH、

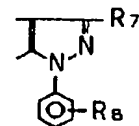
【化76】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

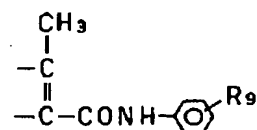
【化77】



..... (4)

((4) 式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化78】



40

..... (5)

((5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化79】



50 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン

17

ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

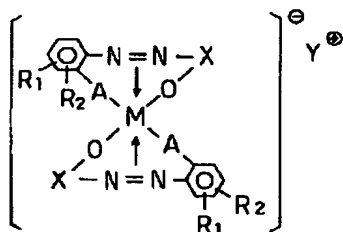
【化80】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

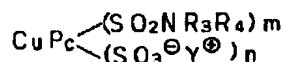
【0007】〔3〕 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化81】



..... (1)

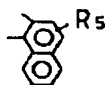
【化82】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、C₁、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

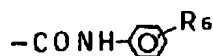
【化83】



..... (3)

〔(3)式中R₅はH、

【化84】

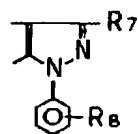


(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、C₁を表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

18

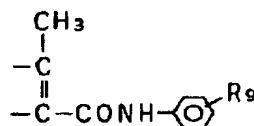
【化85】



..... (4)

〔(4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、C₁、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。〕または、

【化86】



..... (5)

〔(5)式中R₉はH、C₁、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。〕を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

20 【化87】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化88】

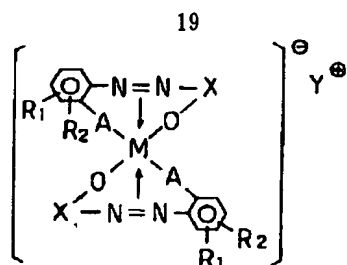


30

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

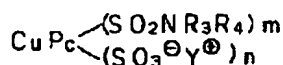
【0008】〔4〕 ステンレス鋼板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【化89】



..... (1)

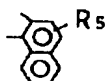
【化90】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

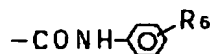
【化91】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 はH、

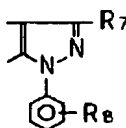
【化92】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

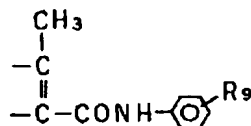
【化93】



..... (4)

((4) 式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化94】



..... (5)

((5) 式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化95】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、

20

ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

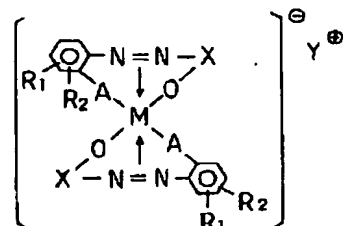
【化96】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0009】(5) ステンレス鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記的一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

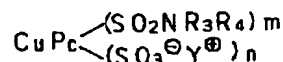
【化97】



30

..... (1)

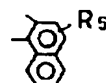
【化98】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

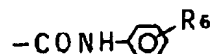
【化99】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 はH、

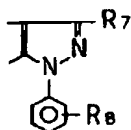
【化100】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。) を

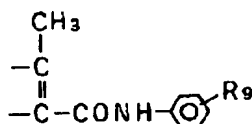
21

表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}
または、
【化 101】



..... (4)

((4) 式中 R₇ は H、CH₃、C₂H₅ を表し、R₈ は H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、
【化 102】



..... (5)

((5) 式中 R₉ は H、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、
【化 103】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄ はそれぞれ独立して H、C₁~C₁₂ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 104】

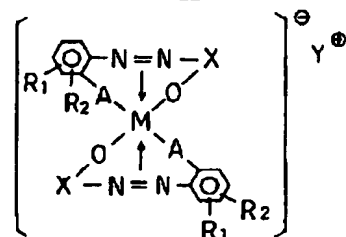


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0~3 の整数、n は 1~4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0010】〔6〕 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1~200mg/m² のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1~200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

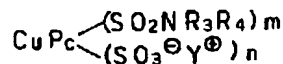
【化 105】

22



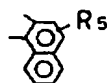
..... (1)

【化 106】



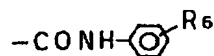
..... (2)

[一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、R₁、R₂ はそれぞれ独立して H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表し、X は、
【化 107】



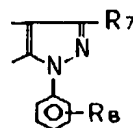
20 (3)

{ (3) 式中 R₅ は H、
【化 108】



(R₆ は H、CH₃、NO₂、OCH₃、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}
または、

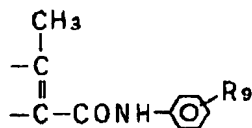
【化 109】



30

..... (4)

((4) 式中 R₇ は H、CH₃、C₂H₅ を表し、R₈ は H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、
【化 110】



..... (5)

((5) 式中 R₉ は H、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、
【化 111】

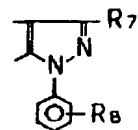


50 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオ

24

表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}
または、

【化 1 1 7】



(4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

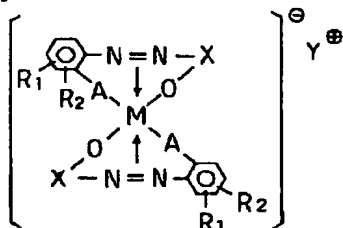
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C} \\ || \\ -\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_9 \end{array}$$

(5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

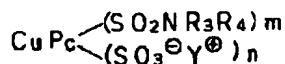


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

30 【化 1 2 0】


 γ^+

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は0～3の整数、 n は1～4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]



【００１２】〔８〕 ステンレス鋼板の表面にクロム付着量（金属クロム換算）１～２００ｍｇ／ｍ^２のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂１００重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式（１）で表される錯化合物および一般構造式（２）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる１種以上の錯化合物を合計量で１～２００重量部、さらに固形潤滑剤を１～１００重量部、粒子状防錆顔料を１～１００重量部配合してなる膜厚０．３～３．０μｍの着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色ステンレス鋼板。

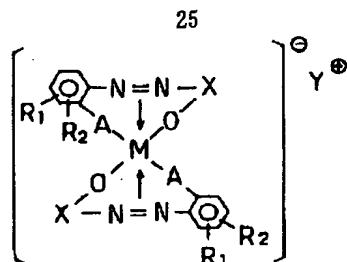
【化 1 2 1】


$$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_6$$

{ (3) 式中 R_5 は H、

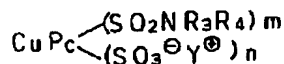
【化 1 1 6】

(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を 50



..... (1)

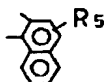
【化122】



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

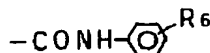
【化123】



..... (3)

{(3)式中R₅はH、

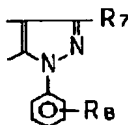
【化124】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

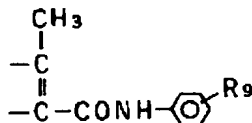
【化125】



..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化126】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化127】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン

26

モニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化128】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

10

【0013】〔9〕 上記〔2〕、〔4〕、〔6〕または〔8〕の着色ステンレス鋼板において、固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色ステンレス鋼板。

20

【0014】〔10〕 上記〔3〕、〔4〕、〔7〕、〔8〕または〔9〕の着色ステンレス鋼板において、粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色ステンレス鋼板。

【0015】

【作用】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明の着色ステンレス鋼板は、ステンレス鋼板を出発素材とし、その表面に必要な応じてクロメート皮膜を形成させ、ステンレス鋼板上または上記クロメート皮膜上に、熱硬化性樹脂をベースとし、これに特定の有機染料を配合した組成物からなる着色皮膜を有するものである。

30

【0016】本発明は黒色皮膜(着色剤として実質的に黒色染料、黒色顔料等の黒色付与剤のみを含む黒色皮膜)を有する所謂黒色鋼板以外の着色鋼板をその対象としており、したがって、以下に記述する着色鋼板、着色皮膜には、黒色鋼板、黒色皮膜は含まれない。ここで、本発明では黒色鋼板と区別するため、着色鋼板を明度L値:25超の有彩色、無彩色の着色皮膜を有するものと定義する。但し、後述するように皮膜中に他の色彩の染料と混合して黒色染料を添加することを妨げるものではない。また、一般に着色鋼板は有彩色のものが殆どであるが、上述したように本発明は黒色以外の無彩色系の着色鋼板をその対象から除外するものではない。

40

【0017】出発素材たるステンレス鋼板は、クロムまたはクロムとニッケルとを含有する鋼板であり、ステンレス鋼板にはオーステナイト系(SUS304、304L、316、316L等)、フェライト系(SUS430等)、マルテンサイト系(SUS410等)等があ

50

る。これらのステンレス鋼板は、着色皮膜との密着性を高める目的で、必要に応じて圧延時に表面に粗さを付与したり、或いは前処理等によって表面に粗さを付与してもよい。

【0018】ステンレス鋼板の表面には、密着性、耐食性向上を目的として、必要に応じてクロム酸処理によるクロメート皮膜が形成される。本発明の着色ステンレス鋼板では、このクロメート皮膜と後述するような特定の着色剤を含む着色皮膜との組み合わせにより、極めて優れた耐食性が得られる。このクロメート皮膜は、クロム付着量 (dry) として $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ (以上、金属クロム換算) とする。クロム付着量が 200 mg/m^2 を超えると加工性、溶接性が劣化する傾向がある。クロメート皮膜には6価のCrが存在したほうが好ましい。6価Crイオンは補修作用があり、下地金属に傷がついた場合そこからの腐食を抑制する作用をする。

【0019】このような下地皮膜のためのクロメート処理は、反応型、塗布型、電解型等の公知のいずれの方法によってもよい。塗布型クロメート処理液は、部分的に還元されたクロム酸溶液を主成分とし、必要に応じてこれに水分散性または水溶性のアクリル樹脂等の有機樹脂及び/又は粒径数 μm 〜数百 μm のシリカ(コロイダルシリカ、フュームドシリカ)を含有せしめたものである。この場合、3価Crイオン/6価Crイオンの割合は $1/1 \sim 1/3$ 、pHは $1.5 \sim 4.0$ (より好ましくは $2 \sim 3$) が好ましい。3価Crイオン/6価Crイオンの割合は一般の有機還元剤(例えば糖類、アルコール類等)や無機還元剤を使用して所定の割合に調節する。

【0020】また、塗布型クロメート処理としては、ロールコーター法、浸漬法、スプレー法等、いずれの方法を使用してもよい。塗布型クロメート処理では、クロメート処理後水洗することなく乾燥して皮膜を得る。このように水洗することなく乾燥するのは、通常行われる水洗では6価Crイオンが除去されるためであり、3価Crイオン/6価Crイオンの割合をそのまま安定して維持させ、上部に形成される樹脂皮膜により腐食環境下での6価Crイオンの過剰流出を抑制し、長期間に亘って効果的に不動態化作用を維持させ高耐食性能を得ることができる。

【0021】一方、電解型クロメート処理では、無水クロム酸と、硫酸、リン酸フッ化物またはハロゲン酸素酸等のアニオンの1種または2種以上を含有する浴で陰極電解処理を施し、水洗・乾燥して皮膜を形成せしめる。以上の2つの処理方式によるクロメート皮膜を比較すると、塗布型クロメートは電解型クロメートと比較して皮膜中に6価クロムを多く含有しているため耐食性が優れており、その上、後述するように加熱処理した場合、皮膜が緻密で且つ強固になるため、電解型クロメートに較べより耐食性が良好になる。一方、電解型クロメートは

加熱処理の有無に拘らず皮膜の完成度が高いという長所があり、また、皮膜付着量コントロールが容易であるという利点がある。耐食性を考慮すると塗布型クロメートが最も望ましい。

【0022】次に着色皮膜の成分について説明する。本発明における着色皮膜は、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、これに着色剤として特定の錯化合物を含むことをその最大の特徴としている。さらに、本発明では上記成分に加え、着色皮膜の加工性向上を目的として固形潤滑剤を、また耐食性向上を目的として防錆顔料をそれぞれ含有させることができる。着色剤として必要とされる機能は、溶接可能な厚さ ($3 \mu\text{m}$ 以下) の皮膜において、均一で美しい色彩を示すことができるという点にある。しかも、その着色剤を十分な外観が得られる混合比で基体樹脂に混合した場合に、着色皮膜に必要とされる他の性能、例えば加工性、耐食性などに悪影響を及ぼすようなものがあってはならない。

【0023】従来、着色剤としては一般に顔料(無機顔料、有機顔料)が用いられており、粒子状の顔料を分散させた塗料が自動車や家電製品の塗装に広く使用されている。このような着色剤として使用される顔料には、例えば、紺青、黄鉛等の無機顔料、キサクリドン顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料がある。しかし、このような顔料を着色剤とする従来の塗膜は、着色剤による十分な隠蔽力を得るためには $10 \mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要であり、このため溶接ができない。すなわち、本発明が目的とする溶接可能な薄い皮膜 ($3 \mu\text{m}$ 以下) おいて着色剤として顔料を用いると、薄い皮膜中で顔料が接触、凝集するため、十分な隠蔽力が得られず、また、皮膜に光沢がないという問題点がある。また、特に樹脂皮膜の中に顔料を多量に添加すると、皮膜の加工性、密着性が低下し、さらに、顔料粒子の隙間を通して、下地に水が侵入し易いために耐食性が低下するという問題点もある。

【0024】このように薄い皮膜において着色剤として顔料を用いた場合、良好な外観が得られず、また、特に多量に添加すると皮膜の性能を損なうという問題点がある。したがって、従来では溶接可能な薄い皮膜で良好な外観性と耐食性、加工性等の諸性能を併せもつ着色皮膜を得ることは不可能であった。また、上述のような無機顔料および有機顔料を2種類以上組み合わせた場合においても、やはり十分な性能は得られない。

【0025】そこで、本発明者らは、以下の機能を有する着色剤を見出すべく検討を行った。

(1) 基体樹脂(熱硬化性樹脂)および溶媒(水系、有機溶剤系を問わず)への溶解または分散が可能であること

(2) 形成された着色皮膜が、溶接可能な薄い厚さ ($\sim 3 \mu\text{m}$) においてもムラがなく均一でしかも鮮明な色を有すること

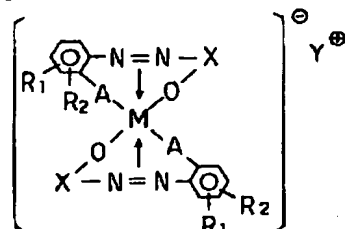
(3) 様々な光源に照らされる家電、事務機器等の材

29

料として使用する場合でも色が劣化しないこと、すなわち、良好な耐光堅牢性を有すること

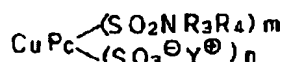
【0026】検討の結果、特定の錯化合物、すなわち、下記一般構造式(1)で表される錯化合物と一般構造式(2)で表される錯化合物が上記機能を満足するものであることを見出した。

【化129】



..... (1)

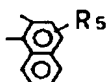
【化130】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R1、R2はそれぞれ独立してH、Cl、NO2、SO2NH2、CH3を表し、Xは、

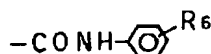
【化131】



..... (3)

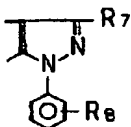
{(3)式中R5はH、

【化132】



(R6はH、CH3、NO2、OCH3、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

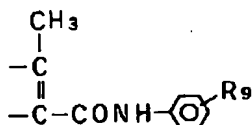
【化133】



..... (4)

((4)式中R7はH、CH3、C2H5を表し、R8はH、Cl、NO2、SO2NH2、CH3を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化134】



..... (5)

30

((5)式中R9はH、Cl、NO2、CH3、C2H5を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化135】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R3、R4はそれぞれ独立してH、C1~C12のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化136】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0027】一般構造式(1)に用いられるジアゾ成分としては、例えば、3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、3,5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4,6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3,4,6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4,5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4,6-ジニトロ-2-アミノフェノール、4-アミノスルホン-2-アミノフェノール、2-アミノ安息香酸、3-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-2-アミノ安息香酸、5-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-ニトロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノ安息香酸等があげられる。

【0028】また、一般構造式(1)に用いられるカップリング成分としては、例えば、2-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(2-メチルフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-クロロフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(3-ニトロフェニル)カルバモイルナフタレン、或いは、1-フェニル-3-メチルピラゾロン、1-フェニル-3-エチルピラゾロン、1-(4-クロロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-メチルフェニル)-3-メチルピラゾロン

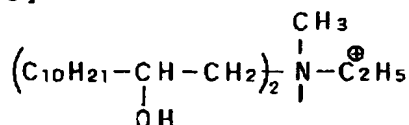
ン、1-(4-ニトロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-アミノスルホニルフェニル)-3-メチルピラゾロン、或いは、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸-4-クロロアニリド、アセト酢酸-4-メチルアニリド、アセト酢酸-2-ニトロアニリド、アセト酢酸-4-エチルアニリド等が挙げられる。

【0029】一般構造式(1)、(2)中の
【化137】

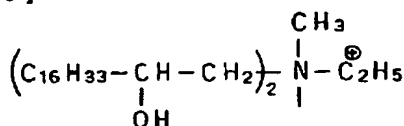


で表される脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムの例としては、例えば、次のようなものを挙げることができる。

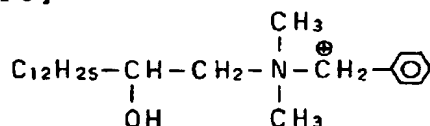
【0030】
【化138】



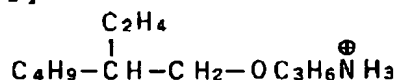
【0031】
【化139】



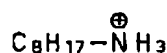
【0032】
【化140】



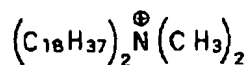
【0033】
【化141】



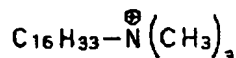
【0034】
【化142】



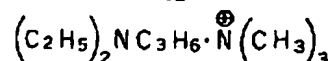
【0035】
【化143】



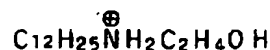
【0036】
【化144】



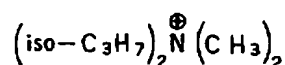
【0037】
【化145】



【0038】
【化146】



【0039】
【化147】



10

【0040】このような特定の錯化合物を着色剤として配合した場合の特徴を以下に述べる。まず、上記錯化合物は厚さが3μm以下の薄い皮膜でも、ムラがなく均一で、しかも鮮明で光沢のある外観を付与することが可能となる。これは、着色顔料の場合、薄い皮膜中では顔料どうしの接触・凝集によって十分な隠蔽性が得られず、ムラになったり、光沢のない外観性の悪い皮膜となるのに対し、この錯化合物の場合には、その化学構造特有の性質から、400nm~700nmの可視光領域の電磁波に対して様々の優れた吸収特性を持つために鮮明な色彩を有し、さらに、薄い樹脂皮膜中において分子レベルの非常に細かい状態で均一に溶解（または分散）できるため、ムラのない均一で光沢のある皮膜が形成されるという、この錯化合物特有の性質によるものである。

20

【0041】また、形成された着色皮膜は、家電用事務機器、OA機器等の材料として室内照明などの様々な光源に照らされた場合にも、色が劣化することがない。これは、この特定の錯化合物が、光源から受ける光のエネルギーによって励起されても、何ら変化することがないという極めて安定な化学構造によるものである。また、従来の反応による着色化技術では、例えばクロメート皮膜のCr化合物特有の色彩しか得られなかったのに対し、本発明では、一般構造式(1)、(2)に示される任意の色彩の錯化合物を選択し、また、これらを2種以上を任意の比率でブレンドすることにより、任意の色調の着色皮膜を形成することができる。

30

【0042】さらに、形成された着色皮膜は、先に述べた着色顔料を着色剤として配合するよりも、さらには、無添加のクリアー皮膜よりも良好な耐食性を有する。これは、着色顔料の場合には薄い皮膜中にある濃度以上添加すると、顔料粒子が接触して凝集するためにその隙間から水やイオンの透過が促進される等の理由から、耐食性が低下してしまうのに対し、この非導電性の特定の錯化合物は、分子レベルの非常に細かい状態で皮膜中に均一に分散（溶解）し、水やイオンの透過を促進することがなく、むしろ防食効果（絶縁効果）を向上する機能を有するためであると推定される。そして、このような着色皮膜を先に述べたクロメート皮膜の表面に形成することにより、クロメート皮膜と着色皮膜の双方の防食作用の相乗効果により優れた耐食性が得られる。

50

【0043】また、本発明の着色皮膜はロールコーター等の塗布処理によって形成させることができるため、従来の着色クロメート処理や陽極処理等の処理液との反応による着色化とは異なり、めっき等の金属の溶解が生じないことから、処理液の劣化という従来技術の欠点を克服することが可能となる。このように、着色剤として上述したような特定の錯化合物を用いることにより、優れた機能を持つ従来になく着色皮膜を形成することが可能となる。

【0044】次に、本発明の着色ステンレス鋼板の着色皮膜において、熱硬化性樹脂に対する、特定の錯化合物の配合比および膜厚の範囲とその限定理由について説明する。特定の錯化合物は熱硬化性樹脂100重量部に対して1~200重量部、好ましくは5~120重量部添加する。また、着色皮膜の膜厚は0.3~3.0 μm 、好ましくは0.7~2.5 μm とする。

【0045】まず、特定の錯化合物の配合量の上限を熱硬化性樹脂100重量部に対して200重量部、好ましくは120重量部としたのは、配合量がこの上限、特に200重量部を超えると非経済的であるばかりでなく、未溶解の錯化合物が残存するので好ましくないからである。また、配合量の下限を熱硬化性樹脂100重量部に対して1重量部、好ましくは5重量部としたのは、この下限、特に1重量部を下回る配合量では着色の効果が少ないためである。

【0046】次に、膜厚の上限を3.0 μm 、好ましくは2.5 μm とした理由は、膜厚がこの上限、特に3.0 μm を超えるとスポット溶接性が著しく低下するためである。また、膜厚の下限を0.3 μm 、好ましくは0.5 μm とした理由は、膜厚がこの下限、特に0.3 μm を下回ると隠蔽力が不十分となるため、下地が透けてみえたり、色調にムラが生じてしまうからである。図1は、以上のような本発明の規定範囲をまとめたものである。

【0047】本発明の着色ステンレス鋼板の着色皮膜の基体樹脂は熱硬化性樹脂である。基体樹脂をこのような樹脂に規定したのは、熱可塑性樹脂を使用した場合、形成された着色皮膜の耐傷付性に問題が生じるからである。熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、およびこれら樹脂の2種以上の混合物、他のモノマーとの付加縮合物若しくは他の樹脂による変性誘導体などが挙げられる。これらのうち、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などが好適である。

【0048】上記アクリル系共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法等によって合成される樹脂類であって、メタクリレート系、アクリルニトリル、スチレ

ン、アクリル酸、アクリルアミド、ビニルトルエン等の硬質の単量体を必須成分とし、これに樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性を付与する目的で不飽和ビニル単量体を適宜配合することによって得られる。また、この樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。また、アルキド樹脂は、通常の合成方法によって得られる公知のものを使用することができ、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）などを挙げることができる。

【0049】エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリン型、グリシジルエーテル型等のストレートエポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂（エポキシエステル樹脂）、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド（またはポリエステル）変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、フェノール変性エポキシ樹脂、アミンもしくはポリアミン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。

【0050】フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体のものがあり、これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）との共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。

【0051】アクリルシリコン樹脂としては、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を配合したものである。これらアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。これらの樹脂に対して、公知の所定の硬化剤が用いられる。この硬化剤としては、例えば、メラミン、ブロックイソシアネート、尿素樹脂などがある。以上述べた本発明の着色ステンレス鋼板の着色皮膜は、そのままでも必要な特性を十分備えたものであるが、以下に述べる添加剤を添加することにより、より優れた特性が得られる。

【0052】まず、着色皮膜に良好な自己潤滑性を付与するために、皮膜組成物に固形潤滑剤を加えることが望ましい。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

・炭化水素系滑剤類；例えば天然のパラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素等

・フッ素樹脂；例えば、ポリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリ4フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等

・脂肪酸アミド系滑剤；例えば、ステアリン酸アミド、
 パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エ
 チレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル
 酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等

・金属石けん類；例えば、ステアリン酸カルシウム、ス
 テアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カ
 ルシウム等

・金属硫化物類；二硫化モリブデン、二硫化タングステ
 ン

・その他；グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、グ
 リース、アルカリ金属硫酸塩等

【0053】但し、固形潤滑剤は、その添加によって着
 色皮膜の色彩に影響を及ぼさないものが好ましい。例え
 ば、無彩色の炭化水素系滑剤類、フッ素樹脂等はいずれ
 の色彩の着色皮膜にも適用することができるが、黒色系
 の二硫化モリブデンは暗色系の着色皮膜にのみ適用する
 といった配慮が必要である。上記固形潤滑剤は、熱硬化
 性樹脂 100 重量部に対して 1～100 重量部、好まし
 くは 3～60 重量部の範囲で配合する。配合量が 3 重量
 部未満、特に 1 重量部未満であると、固形潤滑剤添加に
 による着色皮膜の潤滑向上効果が乏しく、一方、60 重量
 部超、特に 100 重量部超であると、硬化後の着色皮膜
 の強度が低下し、皮膜の一部がプレス加工の型に付着す
 るため適当でない。

【0054】基体樹脂と特定の錯化合物からなる着色皮
 膜組成物を塗布して得られた着色皮膜は、下地ステンレ
 ス鋼板の防食効果および必要に応じて形成させたクロメ
 ート皮膜との相乗効果により十分な耐食性を有している
 が、加工部における耐食性を一層向上させるために、着
 色皮膜組成物中に粒子状防錆顔料を添加することがで
 き、これによってより一層優れた耐食性が得られ、且つ
 着色ステンレス鋼板の用途も広がるので好ましい。粒子
 状防錆顔料としては、難溶性クロム酸塩、シリカの中か
 ら選ばれる 1 種または 2 種以上が用いられる。難溶性ク
 ロム酸塩としては、クロム酸バリウム (BaCrO_4)、クロ
 ム酸ストロンチウム (SrCrO_4)、クロ
 ム酸鉛 (PbCrO_4)、クロム酸亜鉛 ($\text{ZnCrO}_4 \cdot$
 $4\text{Zn}(\text{OH})_2$)、クロム酸カルシウム (CaCrO_4)、クロ
 ム酸亜鉛カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、クロ
 ム酸銀 (AgCrO_4) がある。

【0055】本発明で使用するシリカとしては、乾式シ
 リカ (例えば、日本アエロジル (株) 製の AEROSIL 13
 0、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 38
 0、AEROSIL R972、AEROSIL R811、AEROSIL R
 805、AEROSIL R974 等)、コロイダルシリカ (例
 えば、日産化学工業 (株) 製の MA-ST、IPA-ST、NBA-S
 T、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST 等)、湿
 式シリカ・沈降法 (例えば、徳山曹達 (株) 製 T-32
 (S)、K-41、F-80)、湿式シリカ・ゲル法

(例えば、富士デヴィソン化学 (株) 製サイロイド 24
 4、サイロイド 150、サイロイド 72、サイロイド 6
 5、SHILEDDEX 等) などを使用することができる。また、
 上記のシリカを 2 種以上混合して使用することも可能で
 ある。但し、防錆顔料は、その添加によって着色皮膜の
 色彩に及ぼす影響が小さい方が好ましい。

【0056】以上の防錆顔料を 1 種または 2 種以上、上
 記着色皮膜組成物にその構成成分として配合する。防錆
 顔料の配合量は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して 1
 ～100 重量部、好ましくは 3～60 重量部の範囲とす
 る。防錆顔料の配分量が前記下限、特に 1 重量部を下回
 ると、防錆顔料を配合したことによる防錆効果が現れ
 ず、一方、配合量が前記上限、特に 100 重量部を超え
 ると、防錆顔料が過剰となるため、着色皮膜の潤滑性が
 低下するのみならず、表面の光沢が低下したり、色彩が
 著しく変化するという問題を生じる。

【0057】また、上記固形潤滑剤と粒子状防錆顔料と
 を複合添加すれば、加工性、加工部の耐食性ともに優れ
 た着色皮膜を形成することが可能となる。その際、基体
 樹脂 100 重量部に対し、固形潤滑剤および粒子状防錆
 顔料はそれぞれ 1～100 重量部、好ましくは 3～60
 重量部の範囲で添加される。また、着色皮膜の色調およ
 び光沢を好みに応じて調整するため、他の顔料 (無機顔
 料、有機顔料) を添加してもよい。例えば、無機顔料
 (紺青、黄鉛、白色酸化チタン等)、有機顔料 (キナク
 リドン、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体顔
 料、アゾ顔料等) を添加することにより、隠蔽力を向上
 させてより深みのある色彩にしたり、色調を調整した
 り、或いは光沢度を調整したりすることができる。ま
 た、前述の一般構造式 (1)、(2) 以外の着色効果をも
 つ有機化合物を添加して色調を調整してもよい。

【0058】以上の着色皮膜は、その組成物を必要に応
 じて溶剤で希釈し、ロール絞り、ロールコーター、或い
 はエアナイフ等の方法により所定膜厚に塗布した後、板
 温 80～300℃ (好ましくは 120～250℃) で加
 熱硬化させることにより得られる。塗布方法および焼付
 方法は一般的な方法で行われ、特に制限はないが、本発
 明の着色ステンレス鋼板の製造では、鉄鋼メーカーが有
 する高耐食性表面処理鋼板を製造するためのコーティン
 グ設備がそのまま使用できるという大きなメリットがあ
 る。

【0059】

【実施例】実施例 1～実施例 4 を以下に示す。これら実
 施例では、各ステンレス鋼板をアルカリ脱脂後、水洗・
 乾燥し、これに必要なに応じて塗布型クロメート処理液を
 ロールコーターで塗布し或いは電解クロメート処理を行
 い、次いで、着色剤を添加した樹脂組成物をロールコー
 ターで塗布した後、所定温度で加熱焼付し空冷した。

【0060】上記塗布型クロメート処理および電解クロ
 メート処理の各条件は以下の通りである。

37

・塗布型クロメート処理条件

3価Crイオン：6価Crイオン=2：3、pH=2.5 (KOHでpH調整)、固形分20g/lのクロメート処理液を常温でロールコーターにて塗布後乾燥した。

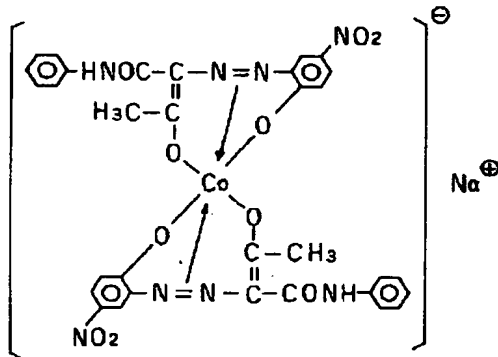
・電解クロメート処理条件

CrO₃：50g/l、H₂SO₄：0.5g/l、浴温50℃の浴により、電流密度4.9A/dm²、電解時間20秒で陰極電解処理し、水洗・乾燥した。

【0061】表1ないし表5は、各実施例において用いられたステンレス鋼板、着色皮膜形成用の基体樹脂、着色剤、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料を示し、また、表6～表13は各実施例のステンレス鋼板の構成と特性を示している。着色皮膜形成用組成物は、表2～表5に示す成分を表6以下に示す配合量で配合したもので、必要に応じて溶剤を添加して希釈した。また、表3中の着色剤No. 1～No. 10 (いずれも錯化合物) の構造式は以下の通りである。

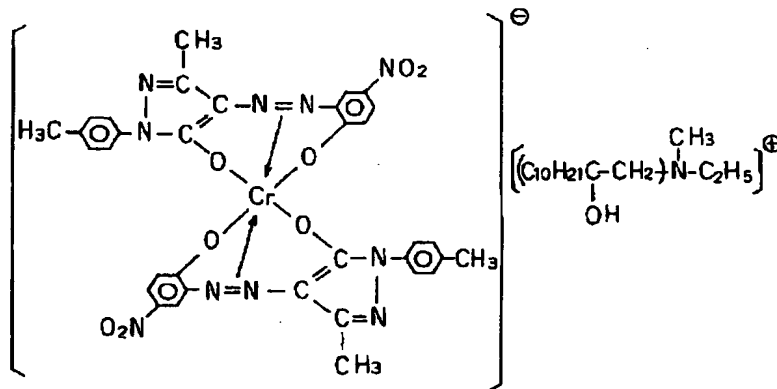
【0062】着色剤No. 1：

【化148】



20

30



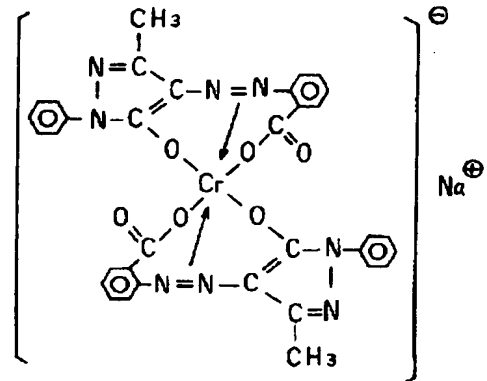
【0065】着色剤No. 4：

【化151】

38

【0063】着色剤No. 2：

【化149】

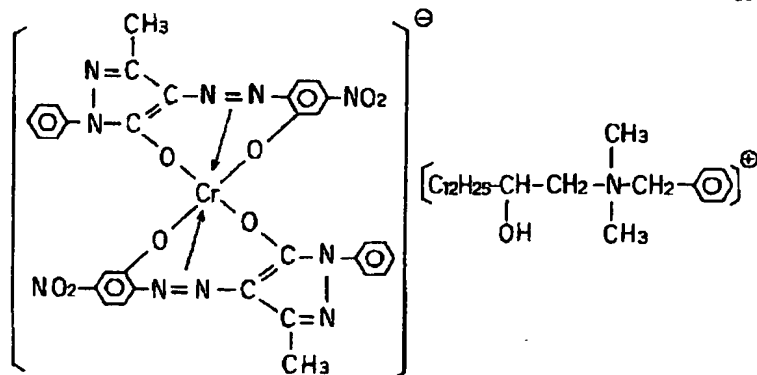


【0064】着色剤No. 3：

【化150】

39

40

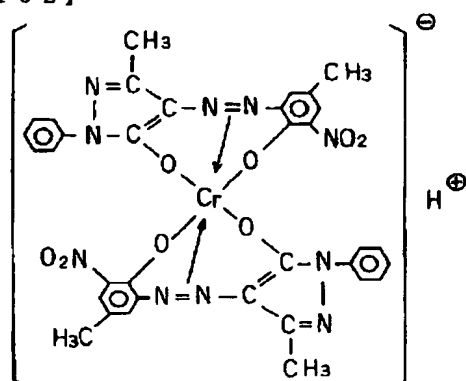


【0066】着色剤No. 5:

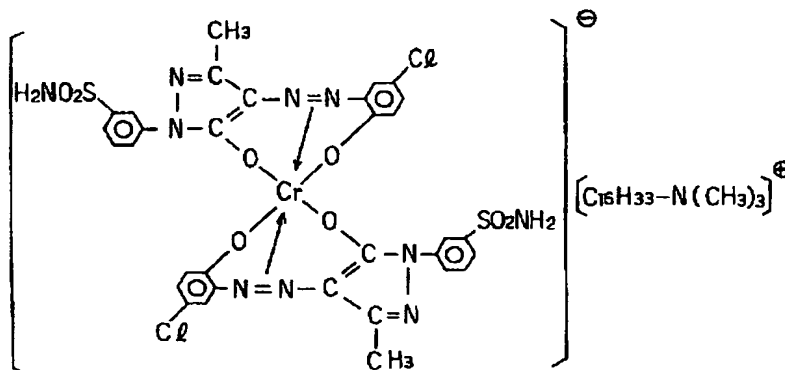
【化152】

【0067】着色剤No. 6:

【化153】

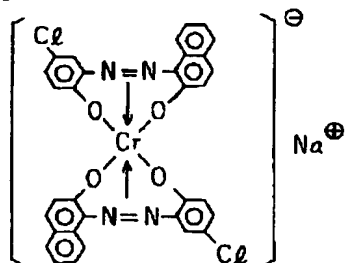


20



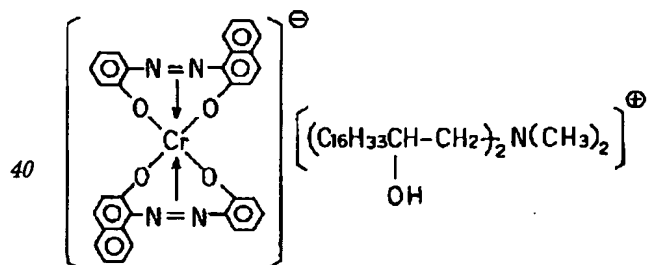
【0068】着色剤No. 7:

【化154】



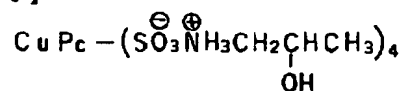
【0069】着色剤No. 8:

【化155】



【0070】着色剤No. 9:

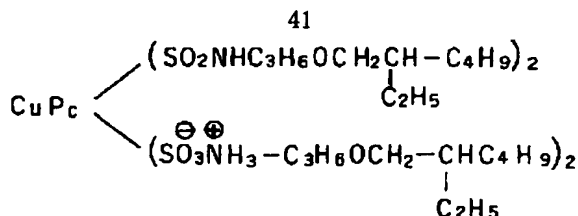
【化156】



【0071】着色剤No. 10:

【化157】

50



【0072】なお、上記着色剤の合成方法の代表例として、着色剤No. 1、No. 2、No. 4、No. 7、No. 10の実験室にて行われた合成例を以下に示す。

〔着色剤No. 1の合成方法〕

（中間化合物の合成）水150mlに15.4gの4-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却して、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水150mlにアセトアセトアニリド17.8gを仕込み、48%苛性ソーダ9.2gと酢酸ソーダ10gを加え、攪拌溶解する。この中に砕水を加え10℃以下に保ちながら、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。反応終了後、濾過し、130gの中間化合物を得た。

（錯塩化反応）水400mlに上記中間化合物を仕込み、塩化コバルト（6水塩）17.1gを仕込み、48%苛性ソーダでpH9~10に調整し、90~100℃で3時間反応後、冷却、濾過、乾燥して目的物36gを得た。

【0073】〔着色剤No. 2の合成方法〕

（中間化合物の合成）水150mlにアントラニル酸16.6gを仕込み、攪拌しながら35%塩酸24.8gを仕込む。10℃以下に冷却しながら、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整する。水170mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2g、酢酸ソーダ14gを加え溶解する。その中に砕水を加え10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加してカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物92gを得た。

（錯塩化反応）水150mlに中間化合物92gを仕込み、これに40%硫酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液をpH9~10で加え、90~100℃で約10時間反応した。冷却後、濾別、洗浄、乾燥して目的物34gを得た。

【0074】〔着色剤No. 4の合成方法〕

（中間化合物の合成）水150mlに15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却し

42

ながら水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水150mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2g、酢酸ソーダ13.6gを加え溶解する。この中に砕水を加え、10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物（I）90gを得た。

10 （錯塩化反応）水150mlに中間化合物（I）90gを仕込み、これに着色剤No. 2の合成方法で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で20時間反応を行い、冷却後、濾過、乾燥させ、39gの中間化合物（II）を得た。

（アミン化）39gの中間化合物（II）を水300mlに分散後、N,N-ジメチル-N-ベンシル-2-ヒドロキシテトラデシルアンモニウムクロリド20.2gを加えpH6~7に調整し、60~70℃で2時間反応した。冷却後、濾過、乾燥して目的物56gを得た。

20 【0075】〔着色剤No. 7の合成方法〕

（中間化合物の合成）水170mlに14.5gの4-クロロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸24gを加える。この溶液を5℃以下に保ちながら亜硝酸ソーダ7.2gを少しずつ添加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸を尿素で分解してジアゾニウム液を調整した。水160mlに14.9gのB-ナフトールを加え、攪拌しながら苛性ソーダ4gと炭酸ソーダ5.3gを加え、カップラー液を調整する。カップラー液に砕水を投入して、5℃以下で先に調整したジアゾニウム液を注加し、カップリングを行う。カップリング終了後、濾別し中間化合物を得る。

（錯塩化反応）水150mlに上記中間化合物を分散し、これに40%硝酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で8時間反応して、冷却後、濾別、乾燥して目的物32gを得た。

【0076】〔着色剤No. 10の合成方法〕クロルスルホン酸182gに20~25℃で銅フタロシアニン24gを加え110~140℃で4時間反応し、80℃まで冷却後、塩化チオニル48.5gを徐々に注加し、70~80℃で2時間反応する。冷却後、食塩を含む水中に注加し、析出した結晶を濾別する。ウェットケーキを水に分散させ、炭酸ソーダでpH4~5に調整し、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを入れ、炭酸ソーダでpH9に調整後、暫く攪拌しスルホンアミド化を終了する。次いで苛性ソーダでpHを12に上げ、70~80℃で2時間攪拌する。加水分解後、塩酸で鉍酢酸性にした後、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを加え、60℃で2時間反応する。冷却後濾過し、乾燥して目的物

60gを得た。

【0077】また、着色ステンレス鋼板の試験は以下のように行なった。

(1) 外観評価

得られた着色皮膜の外観、特に色調のムラについて、目視による評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 均一で美麗な外観

○ : ほぼ均一で美麗である

△～× : 表面が粗く光沢がない、又は色調にムラが生じて美麗でない。

(2) 光沢度

スガ試験機株式会社製の光沢度計を用いて、入射角、反射角60°の光沢度を測定した。光沢度の数値が大きいほど高光沢である。

【0078】(3) 溶接性試験

以下の条件でスポット溶接を行い、連続打点数で評価を行なった。

電極 : Cr-Cu、D型

電極径 : 6mmφ

溶接電流 : 10kA

通電加圧力 : 200kg

通電時間 : 12サイクル/60Hz

また、その評価基準は以下の通りである。

◎ : 1000打点以上

○ : 700打点以上

× : 700打点未満

【0079】(4) 着色皮膜の密着性

着色皮膜面に1mm間隔で100個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離面積 0%

○ : 剥離面積 10%未満

△ : 剥離面積 10%以上、20%未満

× : 剥離面積 20%以上

【0080】(5) プレス成形性試験

ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで10mm押出しによるハット絞り加工を行い、着色ステンレス鋼板の側面加工部を接着テープで剥離し、皮膜のテープへの剥離の程度および着色皮膜の外観の変化について評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 粉状剥離が全くない。

+○ : 局部的に若干の粉状剥離が生じるが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。

○ : 粉状剥離によりテープが極く薄く着色するが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。

-○ : 粉状剥離によりテープが薄く着色し、着色皮膜の外観がわずかに白色化する。

△ : 粉状剥離によりテープが着色し、着色皮膜の白色化が目立つ。

× : 粉状剥離によりテープが著しく着色し、着色皮膜が完全に剥離する。

【0081】(6) 耐光堅牢度

着色皮膜をJIS L-0842 第2露光法によりフェードメーター照射し、ブルースケールで等級判定を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : ブルースケール 7～8級

○ : ブルースケール 5～6級

△ : ブルースケール 3～4級

× : ブルースケール 1～2級

【0082】〔実施例1〕異なる着色剤を配合した着色皮膜を有する本発明材について、外観、光沢度、溶接性、加工性、密着性および耐光堅牢性を調べた。また、比較材についても同様の測定・試験を行なった。その結果を表6および表7に示す。この実施例では、着色皮膜の組成は基体樹脂100重量部に対して着色剤を70重量部で一定とし、また、皮膜厚も1.5μmで一定とした。表7によれば、着色剤として特定の錯化合物を用いた本発明材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲で目標とする外観と光沢度が得られている。これに対し、着色顔料を用いている比較材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲では外観、光沢度ともに悪く、しかも、プレス成形性、密着性がいずれも劣っている。

【0083】〔実施例2〕着色剤として特定の錯化合物を用い、着色皮膜の膜厚および着色剤の配合量が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表8および表9に示す。図2は、実施例(2)および比較例(2)の溶接性の測定結果をまとめたもので、溶接性は皮膜厚が2.5μmを超えると低下し始め、特に3.0μmを超える皮膜厚では適切な溶接が不可能になることが判る。

【0084】〔実施例3〕着色剤として特定の錯化合物を用い、クロメート皮膜の付着量および着色皮膜を構成する基体樹脂の種類が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表10および表11に示す。

【0085】〔実施例4〕着色剤として特定の錯化合物を用い、且つ添加剤として固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を含む着色ステンレス鋼板について、各特性を調べた。同時に、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料の配合量が各特性に及ぼす影響も調べた。その結果を表12および表13に示す。

【0086】

【表1】

No.	ステンレス鋼板
1	SUS 304
2	SUS 304L
3	SUS 316
4	SUS 316L
5	SUS 430

【0087】
【表2】

No.	基 体 樹 脂	商 品 名 等
1	アミン変性エポキシ樹脂	特開昭64-8033号 第3表No. 2に記載の樹脂
2	フッ素樹脂	東亜ペイント(株)製 ニューガーマット#3000
3	フェノキシ樹脂	東都化成(株)製 フェノトート

No. 1, 2 : 有機溶剤可溶性熱硬化性樹脂

No. 3 : 有機溶剤可溶性熱可塑性樹脂

【0088】

【表3】

表 3

No.	色 彩	着 色 剤	種 類
1	黄色	錯化合物	明細書記載の構造式
2	黄色	錯化合物	明細書記載の構造式
3	橙色	錯化合物	明細書記載の構造式
4	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
5	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
6	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
7	紫色	錯化合物	明細書記載の構造式
8	紫色	錯化合物	明細書記載の構造式
9	青色	錯化合物	明細書記載の構造式
10	青色	錯化合物	明細書記載の構造式
11	緑色	錯化合物	Na 1 と Na 9 を 1 : 1 (重量比) で配合したもの
12	橙色	錯化合物	Na 1 と Na 4 を 1 : 1 (重量比) で配合したもの
13	黄色	有機顔料	キノフタロン
14	赤色	有機顔料	キナクリドン

No.	固 形 潤 滑 剤
1	ポリエチレンワックス (三洋化成(株)製 サンワックス 151-P)
2	ポリ4フッ化エチレン粉末 (ヘキストジャパン(株)製 ホスタフロンTF9202)

【0090】

【表5】

No.	粒 子 状 防 錆 顔 料
1	クロム酸バリウム (菊池色素工業(株)製)
2	クロム酸ストロンチウム (菊池色素工業(株)製)
3	疎水性超微粒子シリカ (日本アエロジル(株)製 R811)

【0091】

【表6】

表 6 (実施例 1)

No.	原板 *1	クロマト皮膜		着色皮膜								皮膜厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		種類	クロム 付着量 (mg/m^2)	基 体 樹 脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3				
					種類 *3	添加 割合 (部) *4	種類 *5	添加 割合 (部) *6	種類 *7	添加 割合 (部) *8			
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	1	70	—	—	—	—	1.5	210
	2	"	"	"	"	2	"	—	—	—	—	"	"
	3	"	"	"	"	3	"	—	—	—	—	"	"
	4	"	"	"	"	4	"	—	—	—	—	"	"
	5	"	"	"	"	5	"	—	—	—	—	"	"
	6	"	"	"	"	6	"	—	—	—	—	"	"
	7	"	"	"	"	7	"	—	—	—	—	"	"
	8	"	"	"	"	8	"	—	—	—	—	"	"
	9	"	"	"	"	9	"	—	—	—	—	"	"
	10	"	"	"	"	10	"	—	—	—	—	"	"
	11	"	"	"	"	11	"	—	—	—	—	"	"
	12	"	"	"	"	12	"	—	—	—	—	"	"
比 較 例	1	"	"	"	"	13	"	—	—	—	—	"	"
	2	"	"	"	"	14	"	—	—	—	—	"	"

本 発 明 例

比 較 例

53

54

表 7 〔実施例 1〕

No.	色 調	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス 加工性	耐光堅牢性
1	黄	◎	60	◎	◎	○	◎
2	"	◎	"	◎	◎	○	◎
3	橙	◎	"	◎	◎	○	◎
4	赤	◎	"	◎	◎	○	◎
5	"	◎	"	◎	◎	○	◎
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎
7	紫	◎	"	◎	◎	○	◎
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎
9	青	◎	"	◎	◎	○	◎
10	"	◎	"	◎	◎	○	◎
11	緑	◎	"	◎	◎	○	◎
12	橙	◎	"	◎	◎	○	◎
1	黄	△	5	◎	△	×	◎
2	赤	△	"	◎	△	×	◎

表 8 [実施例 2]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		着色皮膜								皮膜厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		種類	クロム 付着量 (mg/m^2)	基 体 樹 脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3				
					種 類 *3	添 加 割 合 (部) *4	種 類 *5	添 加 割 合 (部) *6	種 類 *7	添 加 割 合 (部) *8			
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	1	70	—	—	—	—	0.3	210
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.0	"
	3	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
	4	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
	5	"	"	"	"	"	1	—	—	—	—	1.5	"
	6	"	"	"	"	"	5	—	—	—	—	"	"
	7	"	"	"	"	"	120	—	—	—	—	"	"
	8	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	"	"
比 較 例	1	"	"	"	"	"	70	—	—	—	—	0.2	"
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.5	"
	3	"	"	"	"	"	0.1	—	—	—	—	1.5	"
	4	"	"	"	"	"	250	—	—	—	—	"	"

57

58

表 9 [実施例 2]

No.	色 調	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス 加工性	耐光堅牢性
1	黄	○	40	◎	◎	○	◎
2	"	◎	50	◎	◎	○	◎
3	"	◎	70	◎	◎	○	◎
4	"	◎	80	○	◎	○	◎
5	"	○	60	◎	◎	○	◎
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎
7	"	◎	"	◎	◎	○	◎
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎
1	"	×	34	◎	◎	—	—
2	"	◎	82	×	◎	—	—
3	"	×	60	◎	◎	—	—
4	"	×	15	◎	×	—	—

本 発 明 例

比 較 例

表 10 [実施例 3]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		基 体 樹 脂 *2	着 色 皮 膜								皮膜厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)			
		種類	クロム 付着量 (mg/m^2)		添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3								
					種類	添加 割合 (部) *3	種類	添加 割合 (部) *4	種類	添加 割合 (部) *5	種類	添加 割合 (部) *6			種類	添加 割合 (部) *7	種類
本 発 明 例	1	1	—	1	1	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	210
	2	"	塗布型	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	3	"	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	4	"	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	5	"	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	6	"	電解型	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	7	"	塗布型	"	2	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	8	2	"	"	1	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	9	3	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	10	4	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	11	5	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
比 較 例	1	1	"	500	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"
	2	"	"	50	3	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	"

61

62

表 1 1 〔実施例 3〕

No.	色調	外観	光沢度	溶接性	密着性	プレス加工性	耐光堅牢性	備考
1	黄	◎	60	◎	△	○	◎	
2	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
3	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
4	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
5	"	◎	"	◎	◎	○ -	◎	
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
7	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
9	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
10	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
12	"	◎	"	◎	◎	○	◎	
1	"	◎	"	×	△	△	◎	
2	"	◎	"	◎	○	△ ~ ×	◎	傷付き易い

【0097】

【表 1 2】

63

64

表 12 [実施例 4]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		着色皮膜										皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (℃)
		種類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基 体 樹 脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3						
					種類	添加 割合 (部) *3	種類	添加 割合 (部) *4	種類	添加 割合 (部) *5	種類	添加 割合 (部) *6	種類		
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	1	70	1	1	1	—	—	—	1.5	210
	2	"	"	"	"	"	"	"	3	"	—	—	"	"	
	3	"	"	"	"	"	"	"	20	"	—	—	"	"	
	4	"	"	"	"	"	100	"	60	"	—	—	2.5	"	
	5	"	"	"	"	"	120	"	100	"	—	—	"	"	
	6	"	"	"	"	"	70	—	—	—	1	1	1.5	"	
	7	"	"	"	"	"	"	—	—	—	"	3	"	"	
	8	"	"	"	"	"	"	—	—	—	"	20	"	"	
	9	"	"	"	"	"	100	—	—	—	"	60	2.5	"	
	10	"	"	"	"	"	120	—	—	—	"	100	"	"	
	11	"	"	"	"	"	70	—	—	—	2	20	1.5	"	
	12	"	"	"	"	"	"	—	—	—	3	"	"	"	
	13	"	"	"	"	"	"	"	1	20	1	"	"	"	
比較例	1	"	"	"	"	"	"	"	150	—	—	—	"	"	
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	—	1	150	"	"	

【0098】

40 【表13】

65

66

表 13 [実施例 4]

No.	色 調	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス 加工性	耐光堅牢性
1	黄	◎	60	◎	◎	○+	◎
2	"	◎	58	◎	◎	◎	◎
3	"	◎	50	◎	◎	◎	◎
4	"	◎	40	◎	◎	◎	◎
5	"	◎	35	◎	○	○+	◎
6	"	◎	60	◎	◎	○	◎
7	"	◎	58	◎	◎	○	◎
8	"	◎	50	◎	◎	○	◎
9	"	◎	40	◎	◎	○	◎
10	"	◎	35	◎	○	○-	◎
11	"	◎	50	◎	◎	○	◎
12	"	◎	"	◎	◎	○	◎
13	"	◎	"	◎	◎	◎	
1	"	△~×	15	◎	△	○-	◎
2	"	△~×	"	◎	△	△	◎
本 発 明 例							
比 較 例							

【0099】なお、表6、表8、表10および表12において*1~*8が付された各項目の数字若しくは数値は以下のような内容を示している。

*1: 表1に記載のステンレス鋼板のNo.

*2: 表2に記載の基体樹脂のNo.

*3: 表3に記載の着色剤のNo.

*4: 基体樹脂100重量部に対する着色剤の重量部を表わす。

*5: 表4に記載の固形潤滑剤のNo.

*6: 基体樹脂100重量部に対する固形潤滑剤の重量部を表わす。

*7: 表5に記載の粒子状防錆顔料のNo.

*8: 基体樹脂100重量部に対する粒子状防錆顔料の重量部を表わす。

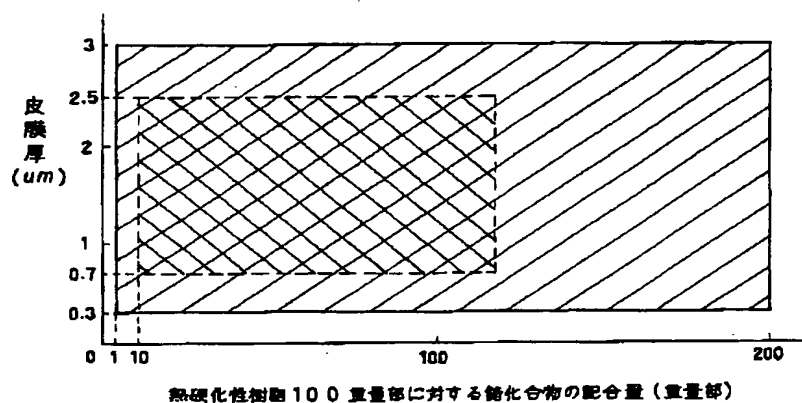
【0100】

【発明の効果】以上述べた本発明によれば、着色皮膜が従来の塗装されたステンレス鋼板よりも薄膜(3 μ m以下)であるため溶接が可能であり、しかも均一な色調で光沢のある外観の優れた着色ステンレス鋼板が得られる。また、この着色ステンレス鋼板は、外観、溶接性だけでなく着色皮膜の密着性、加工性、耐食性、耐光堅牢

50 性にも優れている。さらに、既存ロールコーター設備等

による塗布および焼付で製造することができるため、陽極酸化処理による着色ステンレス鋼板等と比較して短時間で製造でき、生産性を大きく向上させることができるので、諸性能、生産性の両面で極めて優れた着色ステンレス鋼板を提供できるものである。

【図 1】

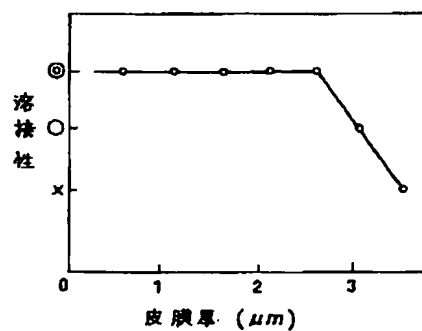


【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における着色剤としての錯化合物の配合量と着色皮膜の厚さの範囲を示したグラフ

【図 2】実施例における供試材の着色皮膜厚さと溶接性との関係を示したグラフ

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内